Einige Derivate des Orcins.
Beiträge zur Kenntnis von Oxydationsprodukten der Phenole.

Inaugural-Dissertation

zur

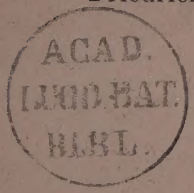
Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen



vorgelegt von

Georg Taubert
aus Oschatz.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1910.

Erlangen 1910.
Druck der Universitätsbuchdruckerei von E. Th. Jacob.

Einige Derivate des Orcins.

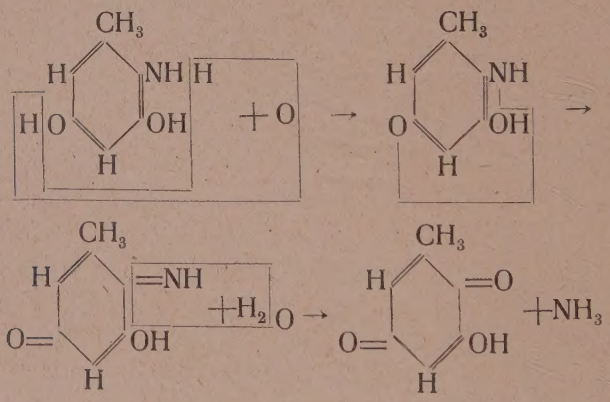
Theoretischer Teil.

Schon vor längerer Zeit hat Henrich (B^{30}, 1109 und Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie 1902, Heft 22) gefunden, dass sich Amidoorcin leicht oxydieren lässt. In alkalischer Lösung oxydiert es sich, beim Stehen an der Luft, zu einem Gemisch von Farbstoffen, die sich durch Säuren abscheiden lassen. Nach dem Trocknen lässt sich das Farbstoffgemisch zunächst durch Alkohol trennen in einen alkohollöslichen und einen alkoholunlöslichen Teil. Besonders der letztere hat in seinen Reaktionen grosse Ähnlichkeit mit dem Lackmusfarbstoff.

In mühsamen Arbeiten war es nun Henrich und seinen Schülern gelungen, die Konstitution des Amidoorcins einwandsfrei festzustellen. Es musste versucht werden, sich über die Art und Weise der Bildung jener Farbstoffe eine Vorstellung zu machen. Wenn 1 Mol. Amidoorcin in 1 Mol. Alkali gelöst sich oxydiert, so wird Ammoniak frei. Meyer hat dazu festgestellt, dass auf je 2 Mol. Amidoorcins 1 Mol. Ammoniak frei wird.

Es lag nun die Vermutung nahe, dass die Oxydation des Amidoorcins in der Weise vor sich geht, dass sich zuerst ein Chinonimid, dann ein Chinon bildet.

Amidoorcin ist nun zugleich ein ortho- und ein para-Amidophenol. Die Oxydation kann daher sowohl zu einem ortho- als auch einem para-Chinon führen. Es hat sich aber gezeigt, dass die Bildung eines ortho-Chinons unwahrscheinlich ist, und dass die Oxydation in para-Stellung bei der Amido- und Hydroxylgruppe eingreift. Dabei ist nun folgender Verlauf der Oxydation möglich:

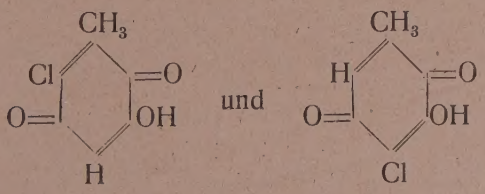


Als Zwischenprodukt musste somit bei dieser Oxydation Oxytoluchinon entstehen, das dann weiter mit anderen Molekülen Amidoorcin reagieren konnte.

Ich ging nun zuerst daran, dieses Zwischenprodukt in Substanz zu isolieren. Göbell war es gelungen, freies Amidoorcin herzustellen. Die Analyse desselben habe ich durch eine Stickstoffbestimmung ergänzt, die auf den erwarteten Körper stimmt. Die Herstellung des freien Amidoorcins war deshalb nicht leicht, weil sich Amidoorcin bei allen Versuchen, es aus der Lösung des

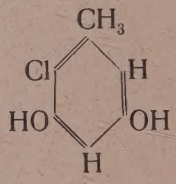
Chlorhydrates in Freiheit zu setzen, sehr leicht oxydiert. Erst als eine bestimmte Menge des salzsauren Amidoorcins mit einer zur Neutralisation der Salzsäure ungenügenden Menge Alkali versetzt wurde, schied sich das freie Amidoorcin aus, und war auf diese Weise zu isolieren und einige Zeit an der Luft zu halten.

Ich versuchte nun, dieses freie Amidoorcin mit Chromsäure zu einem Oxytoluchinon zu oxydieren. In der Tat erhielt ich auf diese Weise gelbe Krystalle, die das Verhalten eines Oxytoluchinons zeigten. Sie entstanden aber in so geringer Menge und waren so wenig haltbar, dass ich dieses Oxytoluchinon nicht weiter untersuchen konnte. Henrich und Göbell glaubten nun, die Oxydation des salzsauren Amidoorcins würde ebenfalls zu Oxytoluchinon führen, da kaum anzunehmen war, dass das eine Molekül Salzsäure des Amidoorcinchlorhydrats in der angewandten Verdünnung auf die Reaktion störend einwirken würde. Als sie nun diese Oxydation vornahmen, erhielten sie in etwas grösserer Ausbeute einen gelben chinonartigen Körper, der sich aber dann als Chloroxytoluchinon herausstellte. Diesem Chloroxytoluchinon konnten nun folgende zwei Formeln zukommen:

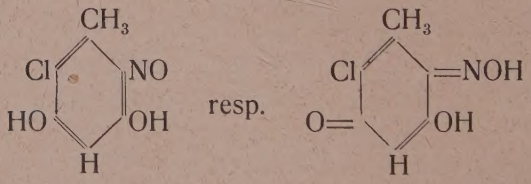


Meine Aufgabe war es nun, zu entscheiden, welche von den beiden Formeln der Körper in Wirklichkeit besitzt. Der folgende Weg konnte hier zum Ziele führen.

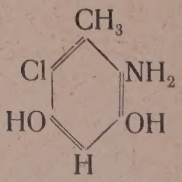
Wenn man die Amidogruppe im Amidoorcin nach der Sandmeyer'schen Reaktion durch Chlor ersetzt, musste Monochlororcin entstehen, das sich durch direkte Chlorierung des Orcins nicht gewinnen liess. Dieses Monochlororcin



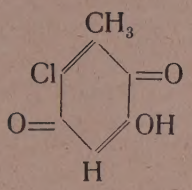
musste nach allen Erfahrungen mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung (Amylnitrit) folgendes Nitrosoderivat geben



das dann durch Reduktion in Amidochlororcin übergeht



Dieses musste sich dann durch Oxydation in ein Oxychlortoluchinon der Formel

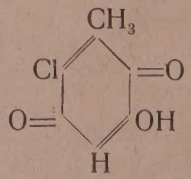


verwandeln.

Dieses Chloroxytoluchinon, dessen Gruppenstellung genau bekannt ist, musste nun mit dem aus salzsauren Amidoorcin hergestellten Chloroxytoluchinon verglichen, entweder vollständig gleich oder von ihm verschieden sein.

Die Ausführung dieser Operationen, die an und für sich sehr einfach erschienen, machte doch erhebliche Schwierigkeiten. Betrachten wir zuerst die Diazotierung des Amidoorcins. In wässeriger Lösung wird es, wie schon Henrich zeigte, nach der üblichen Methode nicht diazotiert. Indessen gelang es im Laboratorium von Salkowski in Münster durch Einwirkung von Amylnitrit ein festes Diazochlorid aus dem Amidoorcin herzustellen. Dieses Diazoorcinchlorid bereitete ich mir unter geringer Abänderung nach der dort ausgearbeiteten Vorschrift und versuchte es dann nach Sandmeyer mit Kupferchlorür zu zersetzen. Es zeigte sich nun aber, dass die Zersetzung des Diazoorcinchlorides nur äusserst träge vor sich ging, und dass das zu erwartende Monochlororcin äusserst langsam oder gar nicht abgespalten wird. Es bildete sich ein teils krystallinisch, teils halböliges Gemisch, das wohl Monochlororcin schon gebildet enthielt, aus dem sich dasselbe aber weder durch Lösungsmittel, noch auf anderem Wege abscheiden liess. Ich musste deswegen mir die besonderen Bedingungen des Verfahrens ausarbeiten

und nach vielen Versuchen fand ich, dass direktes Erhitzen der vollständig trockenen, bei der Einwirkung von Kupferchlorür auf Diazoorcinchlorid erhaltenen Substanz im Ölbad und Vakuum notwendig ist, um Monochlororcin darzustellen. Dieses Monochlororcin, das bisher noch nicht hergestellt war, gab nun mit Amylnitrit und Ätzalkali genau so wie das Orcin das Kaliumsalz einer schwer löslichen Nitrosoverbindung. Aus diesem Kaliumsalz konnte das Nitrosochlororcin nur in einer Modifikation abgeschieden werden im Gegensatz zu dem Kaliumsalz des Nitrosoorcins, aus dem man zwei Nitrosoorcine herstellen kann. Dieses Nitrosochlororcins musste nun durch Reduktion in Amidochlororcin übergehen. Es war freilich möglich, dass bei dieser Reduktion mit dem Sauerstoff der Nitrosogruppe auch das Chlor eliminiert wird. Als ich nun diese Reduktion vornahm, erhielt ich als Reduktionsprodukt sowohl Amidochlororcin als auch Amidoorcin. Das Amidochlororcin unterschied sich in seiner Krystallform deutlich von dem Amidoorcin, und gab, als es dann in der von Salzsäure befreiten Lösung mit Chromsäure oxydiert wurde, ein Chloroxytoluchinon, das durchaus identisch war mit dem aus dem salzsauren Amidoorcin direkt erhaltenen. Damit ist bewiesen, dass dem vorliegenden Chloroxytoluchinon die folgende Konstitutionsformel zukommt:



Ich versuchte nun durch Oxydation von freiem Amidoorcin Farbstoffe zu isolieren, und fand, dass beim

Durchleiten von Luft durch eine alkoholische Lösung von Amidoorcin ein in Alkohol unlöslicher Farbstoff entstand, der in seinem Verhalten gegen Alkalien sehr grosse Ähnlichkeit mit dem Lackmusfarbstoffe hatte. Nahm ich statt Alkohol Wasser als Lösungsmittel, so war die Lösung des abgeschiedenen Oxydationsproduktes in alkalilaugehaltiger Lösung violettblau, während sich aus der alkoholischen Lösung ein Farbstoff abschied, der sich in Alkalilauge mit rein blauer Farbe löste.

Praktischer Teil.

Monochlororcin.

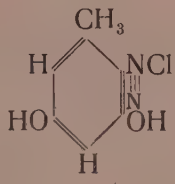
Ausgegangen wurde von Diazoorcinchlorid, das nach folgender etwas abgeänderter Vorschrift gewonnen wurde.

10,6 gr einmal umkrystallisiertes Amidoorcinchlorhydrat (m = 176,55), entsprechend $\frac{6}{100}$ Mol., wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol — es genügten zur Lösung 50—60 ccm — gelöst, mit Eis gekühlt und mit 7,5 gr frisch destilliertem Amylnitrit versetzt. Es entstand eine rotbraune Färbung. Nach etwa 1 Stunde fiel auf Zusatz von viel Äther ein hellgelbbrauner Niederschlag von Diazoorcinchlorid aus, der abgesaugt und mit Äther ausgewaschen wurde Aus 10,6 gr salzsaurem Amidoorcin wurden so bis zu 8,4 gr Diazoorcinchlorid erhalten.

Um nun die Diazogruppe durch Chlor zu ersetzen, also das Monochlororcin darzustellen, wurde nach Sandmeyer die Diazoorcinchloridlösung bei Gegenwart von Kupferchlorür erhitzt. Es gelang nicht durch einfaches Erhitzen im Wasserbade, selbst bei einer Dauer von 6 Stunden, Monochlororcin darzustellen. Es schieden sich neben halböligen Massen beim Erkalten der Lösung hellrote Krystalle ab, die noch stark kupferhaltig waren, und sich weder durch Lösungsmittel, noch durch Ausäthern, noch durch Umkrystallisation reinigen liessen.

Auch durch Erhitzen, selbst im Ölbade, gelang es nicht, Monochlororcin zu fassen. Offenbar waren die sonst im allgemeinen leicht zersetzlichen Doppelsalze der Diazohaloide mit Kupferchlorür gerade bei Diazoorcinchlorid sehr schwer zu zersetzen. Eine Analyse der ausgesuchten ziegelroten Krystalle ergab folgendes:

0,2100 gr Substanz gaben 2,5 ccm Stickstoff (735 mm und 24°)

berechnet für  gefunden

$N = 0{,}89\,\%$ $N = 1{,}30\,\%$.

Es handelt sich also wohl um das Kupferchlorürdoppelsalz des Diazoorcinchlorids.

Zum Ziele führte nun die Erhitzung der bei der Sandmeyer'schen Reaktion erhaltenen sehr gut getrockneten Massen im Ölbad und im Vakuum. In einem kleinen Rundkolben (am besten eignete sich dazu ein Kjeldahlkolben von 300 ccm mit langem, weiten Halse) wurden die gut getrockneten Reaktionsprodukte (bei jedem einzelnen Male etwa 10—12 gr) bei einem Vakuum von 20—25 mm im Ölbad erhitzt. Die durch die Sandmeyer'sche Reaktion erhaltenen Massen schmolzen bei 80—90° zu einer schwarzen, bei höherer Temperatur sich stark aufblähenden zähen Flüssigkeit. Bei 120—130° begannen grössere Massen zu sublimieren. Bei langsamer Erhitzung des Kolbens schien bei 180—190° die Sublimation aufzuhören. Die Erhitzung darf nicht über 200° hinausgehen, da sonst durch Zurückschmelzen des Sublimates leicht Zersetzung eintritt. Es hatte sich dann im unteren Teile des Kol-

benhalses eine weisse Masse abgesetzt, die keine anorganischen Salze mehr enthielt und stark chlorhaltig war. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes wurde zu etwa 128° bestimmt. Ich erhielt so aus 35 gr salzsaurem Amidoorcin 26,5 gr Diazoorcinchlorid = 70 % der theoretischen Ausbeute. Aus diesen 26,5 gr Diazoorcinchlorid erhielt ich dann 14,0 gr Monochlororcin = 62,2 % der theoretischen Ausbeute. Das Monochlororcin wurde aus dem Kolbenhals durch Auskratzen, eventl. nach Zersprengung des Kolbens, entfernt. Zur vollständigen Reinigung wurde das Rohprodukt nochmals im Vakuum sublimiert, und dann aus kochendem Wasser, aus dem dem es beim Erkalten in langen Nädelchen ausfiel, umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes war 137—138°.

Das Monochlororcin ist fein gepulvert ein rein weisses Pulver, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich strahlige, mikroskopische Krystalle aus. Es war leicht löslich in kochendem Wasser, beim Erkalten in langen Nadeln wieder ausfallend. Es war leicht löslich in heissem Ligroin und in heissem Benzol, beim Erkalten in wasserhellen Nadeln wieder ausfallend.

Analysen.

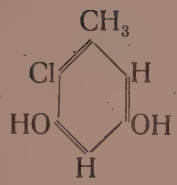
I. 0,1239 gr Substanz gab 0,2397 gr CO_2 und 0,0511 gr H_2O.

II. 0,1479 gr Substanz gab 0,2876 gr CO_2 und 0,0614 gr H_2O.

III. 0,1328 gr Substanz gab 0,2575 gr CO_2 und 0,0545 gr H_2O.

IV. 0,1717 gr Substanz gab 0,1572 gr AgCl.

V. 0,2175 gr Substanz gab 0,1986 gr AgCl.



Berechnet für	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C = 53,00 %	52,76 %	53,03 %	52,88 %	—	—
H = 4,45 %	4,61 %	4,65 %	4,59 %	—	—
Cl = 22,37 %	—	—	—	22,65 %	22,59 %.

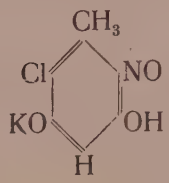
Zwei Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunktserhöhung von reinem Essigäther ergaben 132 und 133 als Molekulargewicht. Berechnet für Monochlororcin: 158,5.

Kaliumsalz des Nitrosochlororcins.

2,4 gr Monochlororcin wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 1,1 gr in absolutem Alkohol gelöster Kalilauge und 1,8 gr frisch destilliertem Amylnitrit versetzt. Es wurde 3 Stunden lang in Eis stehen gelassen und dann abgesaugt. Die Flüssigkeit war so stark mit ausgeschiedenem Salz erfüllt, dass der Kolben ohne Gefahr des Ausfliessens umgekippt werden konnte. Beim Absaugen hinterblieb ein rotgelbes Pulver, das mit Alkohol-Äthergemisch (zuerst 3 + 1, dann 1 + 1, dann 1 + 3) und zuletzt mit Äther allein ausgewaschen wurde. Es war stark chlorhaltig. Aus 2,4 gr Monochlororcin wurden 2,25 gr Monochlornitrosoorcinkalium erhalten. Dieser Körper war sehr leicht löslich in Wasser, Eisessig und verdünnter Essigsäure. Er war fast unlöslich in abs. Alkohol, Xylol, Chloroform und Ligroin. Er war unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol. Er wurde umkrystallisiert aus starkem Alkohol (9 Teile abs. Alkohol + 1 Teil Wasser). Der Schmelzpuukt lag über 250°.

Analyse:

0,3828 gr Substanz gab 0,1457 gr K_2SO_4

Berechnet für  Gefunden:

K = 17,33 %. K = 17,08 %.

Metallsalze des Nitrosochlororcins.

Das Kaliumsalz des Nitrosochlororcins gibt mit
Silbernitrat einen rotbraunen, körnigen Niederschlag,
Nickelsulfat einen rotbraunen, flockigen Niederschlag,
Cobaltsulfat einen dunkelrotbraunen, körnigen Niederschlag,
Kupfersulfat einen schmutzig dunkelrotbraunen, voluminösen Niederschlag,
Quecksilberchlorid einen hellgelben, körnigen Niederschlag,
Eisensulfat einen schwarzgrünen, flockigen Niederschlag,
Zinksulfat einen orangenroten, körnigen Niederschlag,
Cadmiumsulfat keinen Niederschlag,
Bleinitrat keinen Niederschlag.

Nitrosochlororcin.

5,4 gr des Kaliumsalzes des Nitrosochlororcins wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlen versetzt. Es schieden sich 3,8 gr eines zitronengelben Pulvers aus, das aus verdünntem Alkohol (1 Teil Alkohol + 9 Teile Wasser) umkrystallisiert wurde. Es färbte sich beim Schmelzen dunkler, kurz vor dem Schmelzpunkte dun-

kelrotbraun, bei 159—160° schmelzend, bei 165° sich aufblähend und sich zersetzend.

Das Nitrosochlororcin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigäther, leicht löslich, besonders in der Wärme, in Eisessig, verdünnter Essigsäure und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Xylol, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

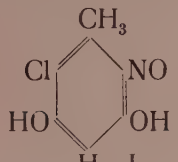
Analysen:

I. 0,1206 gr Substanz ergab 0,1987 gr CO_2 und 0,0402 gr H_2O.

II. 0,1192 gr Substanz ergab 0,1946 gr CO_2 und 0,0381 gr H_2O.

III. 0,1649 gr Substanz ergab 10,7 ccm Stickstoff (743 mm, 18°).

IV. 0,1506 gr Substanz ergab 9,6 ccm Stickstoff (743 mm und 19°).

Berechnet 

Gefunden:

		I.	II.	III.	IV.
C	= 44,80 %	44,93 %	44,52 %	—	—
H	= 3,23 %	3,73 %	3,58 %	—	—
N	= 7,47 %	—	—	7,34 %	7,27 %.

Salzsaures Amidochlororcin.

5 gr Nitrosochlororcin wurden in einer auf 40° vorgewärmten Lösung von 20 gr Zinnchlorür in 50 ccm konz. Salzsäure nach und nach eingetragen. Es bildete sich ein bräunliches Öl, das sich unter starker Erwärmung und Braunfärbung der Flüssigkeit auflöste. Zur Vollendung der Reduktion wurde dann noch längere

Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Da die bei der Abkühlung sich ausscheidenden Krystalle noch stark zinnhaltig waren, wurde die ganze Flüssigkeit in etwa 1000 ccm Wasser gegossen, die Lösung erwärmt, und bis zur vollen Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es wurde von dem ausgeschiedenen Schwefelzinn abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum im Wasserbade unter Einleitung eines langsamen Kohlensäurestroms eingedampft, bis sich Krystalle ausschieden. Der Schwefelzinn-Niederschlag wurde in Wasser aufgeschlemmt, mit Wasserdampf erhitzt und nochmals mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das Filtrat wurde wie oben behandelt. Es gelang so, etwa 3 gr gelber Krystalle zu fassen, die kurze prismatische Form hatten, sehr leicht oxydabel waren, während die im allgemeinen erhaltenen Krystalle schiefe Rhombenform zeigten, und identisch mit dem salzsauren Amidoorcin waren. Es gelang nicht, diesen Körper wegen seiner leichten Oxydierbarkeit umzukrystallisieren, und infolgedessen wurde keine brauchbare Analyse erhalten.

Oxychlortoluchinon.

2 gr salzsaures Amidochlororcin wurden in 135 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit Natriumkarbonat genau neutralisiert mit Äther überschichtet. Es wurde dann schnell eine auf Zimmertemperatur abgekühlte Mischung von 15 gr konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser, und dann eine Lösung von 5 gr Kaliumbichromat in 65 gr Wasser hinzugefügt. Nachdem dann mehrere Minuten hindurch tüchtig geschüttelt worden war, wurde die wässerige Lösung abgelassen, die ätherische Lösung gleich auf entwässertes Natriumsulfat filtriert und damit $^1/_2$ Stunde lang im Schüttelapparat geschüttelt.

Nach dem Filtrieren wurde der Äther abdestilliert. Es schieden sich beim Erkalten aus der stark eingedampften ätherischen Lösung rötlichgelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther rein gelb erschienen, den Schmelzpunkt 177—178°, aus Benzol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 181—182° zeigten, und die für Oxychlortulochinon charakteristische Krystallform und Reaktion hatten.

Wasser löste mit roter Farbe geringe Mengen, Ammoniak und Alkalien mit hochroter Farbe. Die alkalische Lösung wurde gekocht, die Farbe verschwand dabei unter Trübung und Braungelbfärbung der Lösung. Die Lösungen in Ammoniak und Natriumkarbonat waren auch in der Wärme beständig. Es wurden 0,5 gr Oxychlortoluchinon in Sodalösung gelöst und nach einiger Zeit angesäuert. Es schied sich ein gelbes Pulver ab, das aus Benzol umkrystallisiert, dem Oxychlortoluchinon sehr ähnliche Reaktionen zeigte. Seine Schmelzpunktserscheinungen waren jedoch andere. Während aus Benzol umkrystallisiertes Chloroxytoluchinon bei 181—182° schmolz, begann bei diesem Produkt erst bei 215—220° eine Schwarzfärbung. Ein eigentlicher Schmelzpunkt war nicht zu beobachten.

Analysen:

I. 0,1330 gr Substanz gab 0,2573 gr CO_2 und 0,0336 gr H_2O.

II. 0,0921 gr Substanz gab 0,1781 gr CO_2 und 0,0228 gr H_2O.

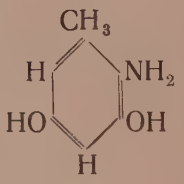
Gefunden:	I.	II.
C =	52,76 %	52,74 %
H =	2,83 %	2,96 %

Oxydation freien Amidoorcins mit Chromsäure.

22 gr Amidoorcinchlorhydrat wurden fein gepulvert unter geringem Erwärmen in 100 gr Wasser gelöst, filtriert, abgekühlt und mit 4 gr NaOH in 20 gr Wasser zersetzt. Es wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Es hatten sich weisse, seidenglänzende Blättchen ausgeschieden. Eine Stickstoffbestimmung dieses Körpers ergab folgendes:

0,1731 gr Substanz gab 15,9 ccm Stickstoff (735 mm, 20°).

Berechnet für:



Gefunden:

$N = 10{,}2\,\%$. $N = 10{,}17\,\%$.

3 gr dieses freien Amidoorcins wurden darauf in 200 gr Wasser gelöst, die Lösung wurde filtriert und solange mit Äther extrahiert, als noch etwas in den Äther in Lösung ging. Die Lösung wurde in einem Scheidetrichter mit Äther überschichtet. Dann wurde eine abgekühlte Lösung von 21 gr Schwefelsäure in 150 gr Wasser und eine Lösung von 7,5 gr Kaliumbichromat in 100 gr Wasser hinzugefügt. Es wurde kräftig geschüttelt, die ätherische Lösung gleich auf entwässertes Glaubersalz filtriert. Die ätherische Lösung wurde dann mit Glaubersalz $^1/_2$ Stunde lang im Schüttelapparat geschüttelt, filtriert, der Äther bis auf einen geringen Rest abdestilliert. Es hinterblieben beim Abdunsten des Äthers hellgelbe, schön ausgebildete Krystalle, die alle Eigenschaften eines Chinons zeigten, sich

jedoch sehr bald zersetzten, so dass Schmelzpunktsbestimmungen und Analysen nicht gemacht werden konnten.

Oxydation von Amidoorcin in wässeriger Lösung beim Durchleiten von Luft.

2 gr freies Amidoorcin, das nach oben erwähnter Vorschrift bereitet worden war, wurden in 100 ccm Wasser gelöst. Dann wurde mit Hilfe der Saugpumpe 20 Stunden lang Luft in langsamem Strom durchgeleitet. Die Flüssigkeit färbte sich dunkel, nahm eine metallischgrüne Oberfläche an, und schied ein braunschwarzes Gemisch von Farbstoffen ab, das abgesaugt uud getrocknet wurde. Das Filtrat wurde abgedampft. Es schieden sich metallgrün schimmernde Körper ab.

Die braunroten Krystallmassen waren in alkalilaugehaltigem Wasser sehr leicht löslich mit violettblauer Farbe. Auf Zusatz von Säuren erfolgte Farbumschlag in Rot. Sie konnten aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden.

Oxydation von freiem Amidoorcin in alkoholischer Lösung beim Durchleiten von Luft.

2 gr freies Amidoorcin wurde in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst. Mittels der Saugpumpe wurde dann etwa 30 Stunden lang Luft in langsamen Strome hindurchgeleitet. Der verdunstete Alkohol wurde von Zeit zu Zeit erneuert. Die Flüssigkeit färbte sich durch Oxydation dunkel, und es schied sich ein in Alkohol unlösliches schwarzes Pulver ab, das abgesaugt und getrocknet wurde. Dasselbe löste sich in alkalilaugehaltigem Wasser mit rein blauer Farbe und zeigte dadurch sehr grosse Ähnlichkeit mit dem Lackmusfarbstoff. Auf

Zusatz von Säure schlug die Farbe in Rot um. Eine Umkrystallisation dieses Produktes gelang nicht.

Analysen:

I. 0,1537 gr Substanz gab 0,3745 gr CO_2 und 0,0772 gr H_2O.

II. 0,1735 gr Substanz gab 10,7 ccm Stickstoff (742 mm, 17,5°).

III. 0,2012 gr Substanz gab 13,3 ccm Stickstoff (742 mm, 17°).

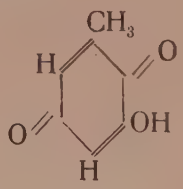
Gefunden:	I.	II.	III.
C =	66,45 %	—	—
H =	5,62 %	—	—
N =	—	7,00 %	7,50 %

Beiträge zur Kenntnis von Oxydationsprodukten der Phenole.

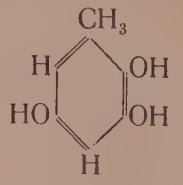
Theoretischer Teil.

Bei seinen Untersuchungen über die Oxydation von Amidoorcin in alkalischer Lösung kam Henrich auf den Gedanken, zu untersuchen, ob Orcin in alkalischer Lösung für sich allein nicht bereits eine Selbstoxydation erleidet, denn alkalische Lösungen von Orcin färben sich an der Luft im Laufe der Zeit dunkelrotbraun. Er fand dann auch, dass eine solche Oxydation wirklich stattfand, und es gelang ihm, das Oxydationsprodukt zu fassen. Bisher war nun die Herstellung dieses Oxydationsproduktes des Orcins eigentlich nur eine Sache des Zufalls. Manchmal gelang dieselbe, manchmal auch nicht. Es gelang nun mir, die Darstellungsmethode so auszugestalten, dass sie immer diesen Körper liefert. Es zeigte sich durch Versuche nämlich, dass es durchaus nicht gleichgültig ist, ob man die Oxydation in Kalilauge oder in Natronlauge ausführt. Während mit Natronlauge ausgeführte Oxydationen beim Ansäuern schwarze ölige Massen gaben, die sich nicht in feste Körper überführen liessen, erhielt ich bei der Oxydation in Kalilauge haltiger Lösung schön krystallisierbare Produkte. Es zeigte sich ferner, dass auch die Zeit von Einfluss ist. Schon nach 8 Tagen hat, wie

meine Versuche zeigen, die Ausbeute an dem Oxydationsprodukt ihren höchsten Wert erreicht. Es findet von da ab stetiges Abnehmen der Ausbeute statt. Göbell hat bereits in seiner Dissertation das Oxydationsprodukt des Orcins näher untersucht und gefunden, dass es sich zu einem Hydrochinon reduzieren liess. Die Analyse dieser beiden Körper stimmte nun nicht auf ein Chinon und dessen Hydrochinon. Es war deswegen nicht ausgeschlossen, dass das Chinon noch nicht vollkommen rein vorlag. Göbell hatte nun gefunden, dass es sich durch Bariumkarbonat in Lösung bringen liess, und dass es dann durch Säuren in reinerem Zustande wieder abgeschieden wurde. Eine Analyse des auf diesem Wege gereinigten Produktes hatte er jedoch noch nicht ausgeführt. Um nun ganz sicher zu gehen, reinigte ich das Oxydationsprodukt des Orcins nicht einmal, sondern zweimal über Bariumkarbonat, und analysierte es dann Die Analyse stimmte, mehrmals ausgeführt, vollkommen gut auf Oxytoluchion.

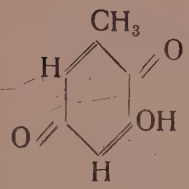


Durch Reduktion hätte nun dieses Oxytoluchinon in ein Trioxytoluol übergehen müssen der Formel:



Indessen stimmte die Analyse des Reduktionsproduktes durchaus nicht auf diesen Körper.

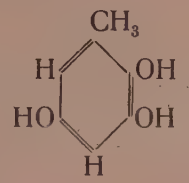
Berechnet für:



Gefunden:

C = 60,9 % C = 60,93 %
H = 4,3 % H = 4,74 %.

Berechnet für:

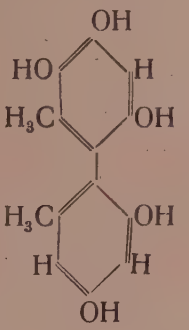


Gefunden:

C = 60,0 % C = 63,84 %
H = 5,7 % H = 5,74 %.

Dieser um soviel höhere Kohlenstoffgehalt legte nun die Vermutung nahe, dass 2 Benzolkerne bei der Reduktion zusammengetreten sind. In der Tat stimmte die Analyse gut auf folgenden Körper:

Berechnet für:



Gefunden:

C = 64,1 % C = 63,84 %
H = 5,3 % H = 5,74 %.

Hätte nun ein solcher Verlauf der Reduktion stattgefunden, so hätte bei der Rückoxydation dieses Körpers nicht mehr das urspüngliche Chinon, sondern ein anderes

bimolekulares entstanden sein müssen. Ich führte diese Rückoxydation mehrfach aus, sowohl mit Wasserstoffsuperoxyd, als auch mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung. Aber in beiden Fällen wurde das ursprüngliche Oxydationsprodukt zurückerhalten. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode in Essigäther ergab denn auch sowohl beim Chinon, als auch dem Hydrochinon Werte, die auf Körper mit nur einem Benzolkern stimmen. Da nun durch die verschiedenartige Reinigung die Analysenresultate nicht wesentlich geändert wurden, so versuchte ich durch chemische Veränderung Aufschluss zu erlangen. Zunächst unterwarf ich den Körper der Oxydation mit Permanganat. Unter den Oxydationsprodukten konnte indessen bisher nur Oxalsäure nachgewiesen werden. Dann wurde eine Zinkstaubdestillation zuerst mit dem Hydrochinon ausgeführt. Sie führte jedoch zu keinem fassbaren Produkt. Als ich aber dann die Zinkstaubdestillation nicht mit dem Hydrochinon, sondern mit dem Chinon ausführte, erhielt ich ein dickflüssiges Öl, von dem man mit Sicherheit sagen kann, dass es kein Toluol ist. Seine Natur konnte aber bisher noch nicht festgestellt werden. Weitere Untersuchungen darüber sollen andere Mitarbeitern Henrich's überlassen werden.

Da die Einwirkung von Luftsauerstoff auf in kalilaugenhaltiger Lösung befindliches Orcin gut krystallisierbare Oxydationsprodukte lieferte, so versuchte ich weiter, ob auch die Oxydation anderer Phenole zu einem brauchbaren Resultat führt.

Ich untersuchte so das Verhalten von m-Kresol in kalilaugehaltiger Lösung an der Luft. Es hatte jedoch nach Verlauf von 8 Wochen noch keine Oxydation in erheblichem Masse stattgefunden. Ich konnte vielmehr

das Ausgangsmaterial fast unverändert wieder aus der Lösung erhalten.

Ich begann dann das Toluchinon in alkalischer Lösung an der Luft sich selbst zu überlassen. Ich arbeitete dabei mit molekularen Gewichtsteilen von Toluchinon und Kalilauge. Als ich nach 2 Tagen ansäuerte, erhielt ich eine dunkelbraune schmierige Masse, die jedoch beim Trocknen im Vakuum fest wurde. Es ergab sich so ein braunschwarzes Pulver, von dem ich mit Sicherheit sagen kann, dass es kein Toluchinon mehr war, dass es aber auch nicht identisch war mit den Oxydationsprodukt des Orcins in alkalischer Lösung, das oben beschrieben wurde.

Ähnlich wie Orcin verhielt sich, wie ich fand, Resorcin. Genau so wie beim Orcin scheint die Oxydation jedoch nicht zu verlaufen. Es schieden sich beim Ansäuern gelbbraune Pulver aus. Die Lösungen dieser Pulver fluorescierten sehr stark. Es scheint sich dabei ein Gemisch der verschiedensten Körper gebildet zu haben; deren Untersuchung ist jedoch noch nicht beendet. Dieselbe soll von anderer Seite weiter fortgeführt werden.

Praktischer Teil.

Oxydation von Orcin mit Alkalien.

106,5 gr Orcin wurden in Wasser gelöst und mit 37 gr Natriumhydroxyd in Wasser gelöst unter Abkühlung versetzt (zusammen 2000 ccm Flüssigkeit). Die Flüssigkeit färbte sich nach und nach rotbraun unter Schlierenbildung. Nach dreimonatlichem Stehen an der Luft resultierte eine schwere, rotbraune Flüssigkeit. Beim vorsichtigen Ansäuern fiel eine halbölige, bräunlichschwarze Masse aus, die auch bei längerem Stehen und beim Zerreiben mit Wasser sich nicht fest abschied. Es konnten auf diese Weise zur Analyse geeignete Substanzen nicht gefasst werden. Jedoch gelang dies leicht, wenn statt Natriumhydroxyd Kaliumhydroxyd genommen wurde.

28 gr Orcin in Wasser gelöst wurden mit 13,65 gr Kalilauge in Wasser gelöst unter Abkühlen versetzt (zusammen 520 gr Flüssigkeit). Es wurden von Tag zu Tag je 15—20 ccm im Reagensrohre mit Salzsäure angesäuert.

Nach Tagen	Niederschlag
1	kein
2	kein
3	kein (nach 1 tägigem Stehen schwarzrote Krystalle)

Nach Tagen	Niederschlag
4	kein (nach 1 tägigem Stehen schwarzrote Krystalle)
6	nach 20 Minuten Stehen Krystalle
7	„ 20 „ „ „
8	„ 10 „ „ „
9	„ 10 „ „ „
10	„ 10 „ „ „

Am 13. Tage wurde die Gesamtmenge angesäuert und ergab ca. 10 gr eines dunkelrotbraunen krystallinischen Pulvers. Im Filtrate liess sich im ätherlöslichen Teile nach der Homofluoresceinprobe noch Orcin nachweisen. Jedoch nahm bei weiterer Einwirkung des Luftsauerstoffs in alkalischer Lösung die Ausbeute bedeutend ab. Es wurde erhalten aus je 50 ccm. Die angesetzte Flüssigkeit betrug 2600 ccm, enthaltend 142 gr Orcin und 70 gr Kalilauge

nach 7	Tagen	0,9 gr	Oxydationsprodukt
„ 8	„	1,0 „	„
„ 9	„	0,8 „	„
„ 12	„	0,8 „	„
„ 16	„	0,5 „	„
„ 42	„	0,2 „	„

Bei einem zweiten Versuch mit denselben Mengenverhältnissen aus je 50 ccm

nach 23	Tagen	0,3 gr	Oxydationsprodukt
„ 27	„	0,3 „	„

Die aus der angesäuerten Lösung erhaltenen dunkelrotbraunen Krystalle zeigten folgende Schmelzerscheinungen:

Bei 175° begann Dunkelfärbung,
„ 177—178° die Schmelzung.

Die Krystalle waren sehr leicht löslich in abs. Alkohol, leicht löslich in Eisessig, kaum löslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in Essigäther, unlöslich in Chloroform. Sie wurden umkrystallisiert aus verdünntem Alkohol (2 Teile Alkohol und 8 Teile Wasser).

Analysen:

I. 0,2016 gr Substanz gab 0,4558 gr CO_2 und 0,0878 „ H_2O.

II. 0,1297 gr Substanz gab 0,2914 „ CO_2 und 0,0521 „ H_2O.

Gefunden:	I	II
C =	61,65 %	61,27 %
H =	4,87 %	4,50 %

30 gr des dunkelrotbraunen Oxydationsproduktes des Orcins wurden in Wasser aufgeschlämmt, auf dem Wasserbade erwärmt und mit Bariumkarbonat versetzt, bis alles in Lösung ging. Nach dem Abfiltrieren und Erkalten der Flüssigkeit wurde angesäuert. Es fiel zuerst ein braunes unkrystallisiertes Pulver, gemischt schon mit dunkelrotbraunen Krystallen aus. Davon wurde schnell abgesaugt und das Filtrat bis zur völligen Erschöpfung mit Äther extrahiert.

Die ätherische Lösung wurde mit Glaubersalz getrocknet, abfiltriert und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein ziegelrotes Pulver, mit dem diese ganze Operation noch einmal wiederholt wurde. Dieses Pulver war leicht löslich in Alkohol und Äther, Essigäther und Eisessig, schwer löslich in Benzol, und hatte den Schmelzpunkt 188°.

Analysen:

I. 0,1287 gr Substanz gab 0,2881 gr CO_2 und 0,0581 gr H_2O.

II. 0,1079 gr Substanz gab 0,2398 gr CO_2 und 0,0455 gr H_2O.

Gefunden:	I	II
C =	61,05 %	60,61 %
H =	5,05 %	4,72 %.

Reduktion des Oxydationsproduktes von Orcin.

10 gr feingepulvertes dunkelrotbraunes Oxydationsprodukt von Orcin wurden in 150 ccm Wasser aufgeschlämmt und bis zur völligen Sättigung schwefelige Säure eingeleitet. Es setzten sich auf dem Boden des Kölbchen 2,8 gr eines gelblichen Pulvers ab, das abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet, filtriert, der Äther verdampft. Der Rückstand wurde wiederholt aus wenig Wasser, dem schwefelige Säure zugesetzt war, umkrystallisiert. Es schieden sich fast farblose, schwach gelbliche Blättchen ab. Ebenso wurde das zuerst abgeschiedene gelbe Pulver mehrmals aus schwefeliger Säure haltigem Wasser umkrystallisiert. Es erwies sich als identisch mit dem ersten. Das Reduktionsprodukt war in Alkohol und Äther leicht löslich, ebenso in Wasser, besonders beim Erwärmen.

Schmelzpunkt: Bei ca. 225° begannen die an der Wand der Kapillaren sitzenden Stäubchen sich dunkelrot zu färben, bei 246° schmolz die ganze Menge zu einer dunkelroten Flüssigkeit ohne sichtbare Zersetzung.

Analysen:

I. Eine Schwefelbestimmung nach Carius im Bombenrohr ergab ein negatives Resultat.

II. 0,1462 gr Substanz gab 0,3429 gr CO_2 und
0,0728 „ H_2O.

Gefunden:

C = 63,97 %
H = 5,57 %.

Zwei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktserhöhung von reinem Essigäther ergaben als Molekulargewicht 169,1 und 176,0.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Reduktionsprodukt.

1,30 gr (= 1 Mol) des Reduktionsproduktes wurden in 50 ccm 10 %iger Natronlauge gelöst, 4,0 gr (= $5^1/_2$ Mol) Benzoylchlorid hinzugefügt und 8 Stunden im Schüttelapparat geschüttelt. Es wurden, um möglichst Neutralisation der Flüssigkeit zu erreichen, noch 4 gr, dann 2 gr Benzoylchlorid hinzugefügt. Dann wurde abgesaugt. Es hinterblieb ein dunkelgelbes Pulver. Nach 4 Monate langem Stehen dieses Pulvers wurde, um die aus dem überschüssigen Benzoylchlorid entstandene Benzoesäure vollständig zu entfernen, wiederholt mit sodahaltigem Wasser ausgeschüttelt, und dann abgesaugt. Es war ein weisses Pulver zurückgeblieben, das nach 5 maligen Umkrystallisieren mit absolutem Alkohol den Schmelzpunkt 162° zeigte. Es war in Alkohol in der Kälte sehr schwer, in der Wärme mässig löslich, in Äther ebenfalls mässig, in der Wärme leichter, in Benzol auch in der Kälte leicht löslich, in Eisessig in der Kälte mässig löslich, in der Wärme leichter, in Alkalilauge unlöslich.

Analysen:

I. 0,1411 gr Substanz gab 0,3811 gr CO_2 und 0,0550 gr H_2O.

II. 0,1246 gr Substanz gab 0,3392 gr CO_2 und 0,0495 gr H_2O.

Gefunden:	I	II
C =	73,66 %	74,25 %
H =	4,36 %	4,45 %.

Oxydation des Reduktionsproduktes mittels Wasserstoffsuperoxyd.

0,262 gr (= 1 Mol) des Reduktionsproduktes wurden in 25 ccm Wasser, dem 0,70 gr (= 1 Mol) Kalilauge zugesetzt war, aufgelöst, dann 0,113 ccm entsprechend 0,034 gr (= 1 Mol) H_2O_2 hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich nach Zusatz der Kalilauge dunkelrotbraun. Nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd erfolgte keine weitere Veränderung. Es wurde nach 1 Tag angesäuert. Es schieden sich dann dunkelrotbraune Krystalle ab, die abgesaugt und getrocknet wurden.

Schmelzpunkt: 187°.

Analyse.

0,1240 gr Substanz gab 0,2803 gr CO_2 und 0,0548 gr H_2O.

Gefunden: C = 61,65 %
H = 4,94 %.

Oxydation des Reduktionsproduktes mittels Luftsauerstoff.

1,30 gr des Reduktionsproduktes wurde in 20 gr Wasser gelöst, dem 0,70 gr Kalilauge zugesetzt war. Es bildeten sich rotbraune Schlieren. Die ganze Flüssigkeit färbte sich nach und nach dunkelrotbraun. Nach 2 tägigem Stehen an der Luft wurde angesäuert. Es schieden sich dunkelrotbraune Krystalle ab.

Schmelzpunnkt: 187°.

Analyse:

0,1079 gr Substanz gab 0,2398 gr CO_2 und 0,0455 gr H_2O.

Gefunden: C = 60,61 %
H = 4,72 %.

Oxydation des Oxydationsproduktes des Orcins mittels Permanganat.

6 gr des Oxydationsproduktes wurden in (3—4 gr Na_2CO_3 haltigem) Wasser gelöst und mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis eine Tüpfelprobe auf Filtrierpapier 5 Minuten lang Permanganatfärbung zeigte. Dann wurde abfiltriert, der Braunsteinschlamm mehrmals mit Wasserdampf ausgekocht. Das Filtrat wurde fast neutralisiert (eben noch alkalisch) und eingedampft. Die Lösung wurde ausgeäthert, der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, und unter Ammoniakzusatz eingedampft. Es hinterblieben etwa 0,5 gr oxalsaures Ammonium, das durch seine chemischen und physikalischen Eigenschaften charakterisiert wurde. Aus der in Äther unlöslichen Lösung schied sich beim Eindampfen eine braune, ölige organische Masse ab, die leicht löslich in Alkohol war, aber nicht näher charakterisiert werden konnte.

Zinkstaubdestillation des Oxydationsproduktes des Orcins.

12 gr zweimal über Bariumkarbonat gereinigtes Oxydationsprodukt wurden in 3 Portionen fein gepulvert mit Zinkstaub gemischt, und in lebhaftem Wasserstoffstrom in einem Glasrohr erhitzt. Es gingen neben Wasser braunölige Flüssigkeiten und weisse schwere Dämpfe über, die in einem mit Eis gekühlten Kolben aufgefangen wurden. Die übergegangen Produkte wurden mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung hintereinander erst mit starker Natronlauge, dann mehrmals mit Wasser stark geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Glaubersalz getrocknet, der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein braunes Öl, das noch

nicht näher charakterisiert werden konnte, von dem ich aber mit Sicherheit sagen kann, dass es kein Toluol ist.

Die natronlaugehaltige Lösung wurde angesäuert und wiederum mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Glaubersalz getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb auch hierbei ein schweres, braunes Öl, das nicht näher charakterisiert werden konnte.

Oxydation von m-Kresol mit KOH.

216 gr m-Kresol wurden unter Zusatz von 140 gr Kaliumhydroxyd und unter Abkühlung in Wasser gelöst. (Gesamtmenge der Flüssigkeit 2600 ccm). Erst am nächsten Tage zeigte sich eine ganz schwach gelbrote Färbung. Nach 8 Wochen hatte sich ein geringer anorganischer Niederschlag abgeschieden. Es wurde angesäuert. Es hinterblieb ein dunkelrotbraunes Öl, das mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Der Siedepunkt des bei der Destillation übergehenden Öles war 194—195°, genau ebensohoch, wie der des ursprünglichen m-Kresols. Eine nennenswerte Oxydation von m-Kresol in alkalischer Lösung fand also nicht statt.

Oxydation von Toluchinon mit KOH.

2,5 gr Toluchinon und 1,4 gr Kalilauge wurden in Wasser gelöst, abgekühlt und vermischt (zusammen etwa 30 ccm Flüssigkeit). Die Lösung färbte sich dunkelgrün. Nach 2 Tagen wurde angesäuert. Es schied sich eine dunkelbraune, schmierige Masse aus, die abgesaugt wurde. Beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum wurde sie fest und liess sich dann leicht pulverisieren. Es ergab sich ein schwarzes Pulver, das Nöther (Dissertation) schon in der Hand hatte, und das sicher nicht

identisch ist mit dem Oxydationsprodukt des Orcins in alkalischer Lösung.

Dieses schwarze Pulver war bei 270° noch nicht geschmolzen. Es ist leicht löslich in Alkalien zu einer grünlichschwarzen Flüssigkeit, mit Säuren wieder ausfallend. Es ist leicht löslich in Alkohol, Alkoholäther (1 : 1), Eisessig und Essigäther. Es ist unlöslich in Benzol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äther.

Oxydation von Resorcin mit KOH.

55 gr Resorcin wurden in 1000 ccm Wasser gelöst, ebenso 35 gr Kalilauge in 300 gr Wasser. Die Lösungen wurden gemischt, nachdem sie auf Zimmertemperatur abgekühlt waren. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs hellgrau. Durch Gelbfärbung von Titansulfat und Vanadinsulfatlösung liess sich Superoxydbildung nachweisen. Am nächsten Tage war die Flüssigkeit bräunlichschwarz gefärbt mit Schlierenbildung. Nach 4wöchigem Stehen an der Luft wurde angesäuert. Beim Ansäuern bildete sich ein vorübergehender Farbenumschlag in grünblau, dann unter starkem Aufbrausen Farbenumschlag in hellgelbbraun. Die Abscheidung des Oxydationsproduktes ging nur sehr langsam vor sich. Es schied sich ein gelbbraunes Pulver ab, leicht löslich in Eisessig, Essigäther und heissem, absoluten Alkohol, aus dem es wieder auskrystallisierte. Die Lösungen, besonders die in absolutem Alkohol fluorescierten stark. Das aus starkem Alkohol (9 Teile Alkohol und 1 Teil Wasser) umkrystallisierte Produkt war bei 270° noch nicht geschmolzeu.

Nach 3 tägigen Stehen der angesäuerten Flüssigkeit wurde ein zweites Produkt abgesaugt, das ebenfalls

gelbbraun gefärbt war. Es war kaum löslich in Benzol, leicht löslich in verdünntem und absoluten Alkohol in der Wärme, und daraus wieder auskrystallisierend. In Eisessig war es schwerer löslich als das erste Produkt. Die Lösungen in Alkohol und Äther fluorescierten nur noch schwach. Nach weiteren 8 Tagen wurde ein drittes, nach wiederum 8 Tagen ein viertes Produkt abgesaugt, die sich beide in Farbe, Löslichkeit und Fluorescens kaum von dem zweiten Produkt unterschieden. Die Produkte wurden vereinigt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es schied sich zuerst ein nicht krystallisierter Körper aus.

Analyse:

0,1336 gr Substanz gab 0,3211 gr CO_2 und 0,0387 gr H_2O.

Gefunden:

C = 65,55 %
H = 3,24 %.

Nach weiterem Stehen schied sich ein krystallinischer, gelbbrauner Körper ab.

Analysen:

I. 0,1367 gr Substanz gab 0,3254 gr CO_2, und 0,0406 gr H_2O.
II. 0,1380 gr Substanz gab 0,3274 gr CO_2, und 0,0406 gr H_2O.

Gefunden:	I	II
C =	64,92 %	64,70 %
H =	3,32 %	3,29 %.

Am folgenden Tage hatte sich ein drittes krystallinisches Produkt abgeschieden.

Analysen:

I. 0,1434 gr Substanz gab 0,3488 gr CO_2, und 0,0401 gr H_2O.

II. 0,1537 gr Substanz gab 0,3734 gr CO_2, und 0,0446 gr H_2O.

Gefunden:	I	II
C =	66,34 %	66,26 %
H =	3,13 %	3,25 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Henrich den ergebensten Dank auszusprechen für das mir stets bezeigte Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei Ausführung meiner Untersuchungen zu teil werden liess.

Lebenslauf.

Ich bin geboren am 24. Mai 1876 zu Oschatz als Sohn des derzeitigen Landgerichtsrat Justizrat Dorotheus Wilhelm Taubert und seiner Gemahlin Louise geb. Brass. Ich bin staatsangehörig im Königreich Sachsen und evangelisch-lutherischer Konfession. Nach Absolvierung des Kgl. Gymnasiums zu Dresden-Neustadt studierte ich Chemie an den Universitäten Leipzig, Berlin, Erlangen und an den technischen Hochschulen zu Charlottenburg Aachen und Dresden. Vorliegende Arbeit wurde in Erlangen im S.-S. 1909 begonnen, im S. S. 1910 beendet. Von Oktober 1904 bis April 1909 war ich an Untersuchungsämtern beschäftigt. Von April 1906 bis April 1909 war ich 1. Assistent am chemischen Untersuchungsamt für die Provinz Oberhessen.